

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-106859
(43)Date of publication of application : 20.04.1999

(51)Int.Cl. C22C 30/00
C22C 1/00
C22C 14/00
C22C 27/02
C22C 27/06
// C22C 19/00

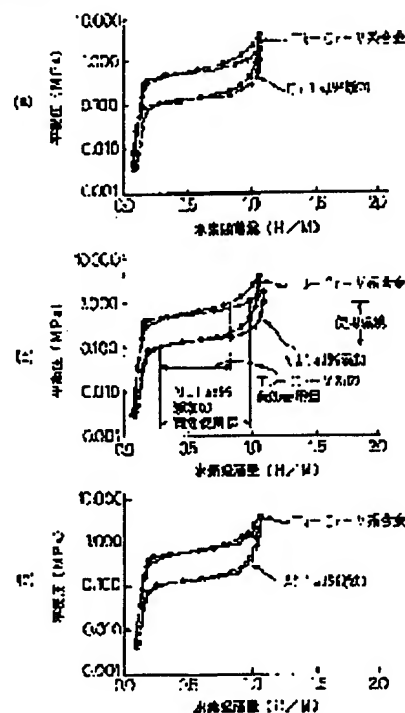
(21)Application number : 09-283157 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
(22)Date of filing : 01.10.1997 (72)Inventor : KURIMOTO YASUhide
IBA HIDENORI

(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY EXCELLENT IN PLATEAU FLATNESS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen storage alloy improved in plateau flatness, widen in using environments and furthermore excellent in occluding and releasing characteristics, as to a hydrogen storage alloy excellent in plateau flatness, particularly the one in which a fourth element is added to a Ti-Cr-V series, by forming its metallic structure of the one of the BCC single phase or converting it into the one of BCC single phase by heat treatment.

SOLUTION: In an alloy expressed by the general formula of $Ti_aCr_bV_cAd$ with the ratios of numbers of atoms as (a), (b), (c) and (d), where $a+b+c+d=100$, (A) denotes one or \geq two kinds among the group IIb, Mn, Co, Ni, Zr, Nb, Hf, Ta and Al, and, also, compositional regions of $14 \leq a \leq 60$, $14 \leq b \leq 60$, $9 \leq c \leq 60$ and $0 < d < 8$ or $9 \leq c \leq 25$ are regulated and having a structure of BCC(body-centered cubic) + C14 (Laves phase), it is heated at 1000 to 1400°C and is rapidly cooled to convert its structure into the one of the BCC single phase.



LEGAL STATUS

Date of request for examination] 30.07.2001

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is a general formula $T_a C_r b V_c A_d$ as atomic ratios $a, b, c,$ and d . It is the hydrogen storing metal alloy which is expressed, however is characterized by for $a+b+c+d=100$ and A being a kind of an IIb group, and Mn, Co, nickel, Zr, Nb, Hf, Ta and aluminum, or two sorts or more, and being $14 \leq a \leq 60, 14 \leq b \leq 60, 9 \leq c \leq 60,$ and $0 < d < 8$.

[Claim 2] It is a general formula $T_a C_r b V_c A_d$ as atomic ratios $a, b, c,$ and d . It is expressed. However, $a+b+c+d=100$ and A are a kind of an IIb group, and Mn, Co, nickel, Zr, Nb, Hf, Ta and aluminum, or two sorts or more, and are the composition field of $14 \leq a \leq 60, 14 \leq b \leq 60, 9 \leq c \leq 25,$ and $0 < d < 8$. The hydrogen storing metal alloy characterized by for the crystal structure heating and quenching at 1000-1400 degrees C in the alloy which is BCC(body center cube) +C14 (Laves phase), and performing heat treatment which carries out haplosis to a BCC phase.

[Translation done.]

NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
**** shows the word which can not be translated.
In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

Detailed Description of the Invention]

0001]

The technical field to which invention belongs] About the hydrogen storing metal alloy excellent in plateau flat nature, his invention is what added the 4th element especially in the Ti-Cr-V system. and relates to the hydrogen storing metal alloy which has improved plateau flat nature. and lost restrictions of an operating environment, and was excellent in occlusion and the emission characteristic by carrying out BCC haplosis of the metal texture with BCC single phase or heat treatment.

0002]

Description of the Prior Art] From a viewpoint of global environment problems, reuse of solar heat, atomic power, hydraulic power, a wind force, heat of the earth, and waste heat etc. is proposed as new energy replaced with a fossil fuel. However, how in any case, the energy is stored and conveyed poses a common problem. Water is electrolyzed using solar heat or hydraulic power, and the system using the hydrogen obtained by this as an energy medium can be called ultimate clean energy in that a raw material is water and the product which consumes energy and can do it is water again.

0003] or [that occlusion of the hydrogen gas of about 1000 times or more of own volume of an alloy is carried out, a hydrogen storing metal alloy can store it as a storage / transportation means of this hydrogen, and the volume density is almost equivalent to a liquid or solid-state hydrogen] -- or it is more than it LaNi₅ by which the metal of body centered cubic structures (BCC structure is called below). such as V, Nb, Ta, and a Ti-V alloy, is already put in practical use as its hydrogen-absorption material etc. -- AB₅ A type alloy and TiMn₂ etc. -- AB₂ Compared with the type alloy, carrying out occlusion of a lot of hydrogen was known for many years. This is because there are many hydrogen-absorption sites in the crystal lattice and the hydrogen storage capacity by calculation is very as large as H/M=2.0 alloys, such as Ti, V, etc. which are about 50 atomic weight, about 4.0 wt(s)%) with BCC structure.

0004] In a pure vanadium alloy, occlusion of the almost same about 4.0 wt(s)% as the value calculated from the crystal structure is carried out, and the abbreviation half is emitted under an ordinary temperature ordinary pressure. It is known that big hydrogen storage capacity and a good hydrogen-desorption property are similarly shown in 5A group's Nb and Ta of an element of the same periodic table. In pure metals, such as V, Nb, and Ta, since cost is very high, in the industrial application which needs a certain amount of amounts of alloys, such as a hydrogen tank and an nickel-H cell, it is not realistic. Then, the property has been investigated in the alloy of the component range which has BCC structures, such as Ti-V. However, with these BCC alloys, the reaction rate made into the problem also in V, Nb, and Ta is slow, and, in addition to the point of difficulty, activation has also produced new troubles, like there are few burst zones only by carrying out occlusion in the practical temperature and pressure. The alloy which makes a BCC phase a main composition phase as this result has not yet resulted in practical use.

0005] A plateau field is not flat, and since the hysteresis is large, on the other hand, harnessing a material property with the conventional Ti-Cr-V system alloy, depending on an operating environment, although it has the hydrogen-absorption property of high capacity can be being finished. the alloy with the small hysteresis which added a kind which are Co, Cu, Nb, rare earth elements. and Zr, or two sorts to JP,61-25013,A as well-known technology of this field at Ti, Cr, and V is indicated However. when a plateau field is not flat, harnessing the property of a hydrogen storing metal alloy cannot fully be finished. and there is a problem that the amount of effective [used] of hydrogen is small.

0006]

Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is for the addition ratio of Ti, Cr, and V to offer the hydrogen storing metal alloy which examines adding the 4th element into a Ti-Cr-V system alloy, and can carry out flattening of the plateau to it. without changing. Other purposes of this invention consider the composition which can carry out BCC haplosis of the organization of the aforementioned 4 yuan system alloy, and are to the thing of 2 phase mixing zone of C14 and BCC to offer a hydrogen storing metal alloy with the aforementioned flat plateau as

0006] Haploisis with heat treatment.

0007] From the concrete data about an improvement of the hydrogen absorption and the emission characteristic in the forementioned 4 yuan system alloy, plateau flat nature, and a hysteresis, another purpose of this invention is to offer the hydrogen storing metal alloy which can demonstrate a material property to the maximum extent without limiting an operating environment.

0008]

Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is a general formula $Ti_a Cr_b V_c Al_d$ as atomic ratios a, b, c, and d. It is attained by the hydrogen storing metal alloy which is expressed, however is characterized by for $a+b+c+d=100$ and A being a kind of an IIb group, and Mn, Co, nickel, Zr, Nb, Hf, Ta and aluminum, or two sorts or more, and being $14 \leq a \leq 60$, $14 \leq b \leq 60$, $9 \leq c \leq 60$, and $0 < d < 8$.

0009] Moreover, the above-mentioned purpose is a general formula $Ti_a Cr_b V_c Al_d$ as atomic ratios a, b, c, and d. It is expressed. However, $a+b+c+d=100$ and A are a kind of an IIb group, and Mn, Co, nickel, Zr, Nb, Hf, Ta and aluminum, or two sorts or more, and are the composition field of $14 \leq a \leq 60$, $14 \leq b \leq 60$, $9 \leq c \leq 25$, and $0 < d < 8$. The crystal structure heats and quenches at 1000-1400 degrees C in the alloy which is BCC(body center cube)+C14 (Laves phase), and it is attained by the hydrogen storing metal alloy characterized by performing heat treatment which carries out haploisis to a BCC phase.

0010]

Embodiments of the Invention] In order to have a property as a hydrogen storing metal alloy which was excellent by considering as BCC structure and to improve plateau flat nature while the Ti-Cr-V system which is a BCC metal holds the property of the big hydrogen storage capacity which it has structurally from much old experiments namely, an artificer etc. acquires the knowledge that it is effective that predetermined carries out amount addition of the 4th element, and attains this invention based on this.

0011] In composition of this invention, it becomes a BCC phase or BCC phase +C14 phase like the after-mentioned. Since it is made to BCC-ize with heat treatment in the case of BCC phase +C14 phase, it heated and quenched at 1000-1400 degrees C (2 hours or more are desirable), and the BCC phase has been formed by performing heat treatment which carries out haploisis to a BCC phase. Consequently, while hydrogen storage capacity is large, plateau flat nature improves by addition of the 4th element, and an alloy with the high amount of effective [used] as an alloy is especially obtained by this plateau flat disposition top. From the first, also in the component range of BCC single phase, since an effect is in homogenization, heat-treating is not heat treatment only on a plateau flat disposition, and these improvement effects are discovered simultaneously.

0012] With the conventional BCC type and a Ti-Cr-V alloy, it cannot but become low weighted solidity, without reaching the property which material has, when the operating environment (temperature, pressure) of an alloy is limited, since an inclination exists in a plateau. It becomes impossible to make the hydrogen which carried out occlusion that occlusion cannot be carried out from this to the amount of hydrogen which an alloy has, and in which occlusion is possible, and at once emit completely.

0013] Next, the technical feature and the reason for limitation of this invention are explained. The 1st invention made a kind of an IIb group, and Mn, Co, nickel, Zr, Nb, Hf, Ta and aluminum, or two sorts or more as the 4th element or these components influencing plateau flat nature greatly like drawing 1 . Ce etc. is sufficient, although Y and lanthanoids are desirable and especially Y and La are desirable in an IIb group. Drawing 1 (a) shows Co to the Ti-Cr-V system, and, as for drawing 1 (b), drawing 1 (c) shows the PCT (hydrogen *****) curve at the time of adding nickel] one at each % for aluminum in a Ti-Cr-V system to the Ti-Cr-V system. As it is indicated in drawing 2 as the plateau flat nature of this invention, with Co addition alloy, it is decreasing at 7.5 (L1) degrees to the plateau inclination (L2) of the occlusion line of a base alloy being 13.5 degrees. The value (L1/L2) 7.5 of the ratio in this case / 13.5= .556 is expressed as a relative value of plateau flat nature. On the other hand, expressing with $H_f = (\text{absorption-pressure force } P_a \text{ in occlusion mean value}) / (\text{desorption pressure force } P_d \text{ in a discharge mean value})$ estimates a hysteresis factor (H_f).

0014] For example, since plateau flat nature is improved like drawing 1 (b), the amount of effective [used] of hydrogen increases. Moreover, a hysteresis can be made small and the amount of repeats of the hydrogen absorption and discharge in the case of actually using it increases from there being few restrictions by the operating environment and the capacity fully being demonstrated. Drawing 3 summarizes the addition effect (1at%) of the 4th element shown in the below-mentioned example. In this drawing, plateau flat nature and a vertical axis are plotted for a horizontal axis as a hysteresis factor by making the conventional Ti-Cr-V system alloy into a standard. This drawing shows that an effect is large especially from nickel, Co, and Mn as the 4th element.

0015] As an addition, it is a general formula $Ti_a Cr_b V_c Al_d$ as atomic ratios a, b, c, and d. It is expressed, however is $a+b+c+d=100$. Having specified to $14 \leq a \leq 60$, $14 \leq b \leq 60$, $9 \leq c \leq 60$, and $0 < d < 8$ If c is $c \geq 60$, only by adjustment of a Ti/Cr ratio, it becomes difficult [plateau oppression **], and when a is 60 **, plateau ** will fall remarkably, and

when b is 60 **, plateau ** will become remarkably high. when a and b are furthermore less than 10, BCC-ization by heat treatment becomes difficult. On the other hand, about d, when d is $d > 8$, plateau flat nature will deteriorate rather than the original 3 yuan system alloy. Moreover, when d decreases from 8, the improvement effect of flat nature also becomes small in proportion to it.

[0016] Drawing 4 shows boundary composition of BCC which is the 3 yuan state diagram of a Ti-Cr-V system, and shows the fundamental feature of this invention. and BCC+C14 phase, C14 exists in a Ti-Cr system side, and 2 phase field exists in this circumference. It is necessary to become 2 phase coexistence of BCC+C14 and to carry out BCC naplosis with subsequent heat treatment in [composition] $9 < c \leq 25$, at an atomic ratio. Moreover, in $c < 9$, since the naplosis of BCC becomes difficult even if it heat-treats, it has excepted.

[0017] Next, the hydrogen ***** of this invention hydrogen storing metal alloy is explained. First, like the above, the basic alloy system of this invention is a Ti-Cr-V system, and adds the 4th element to this. Therefore, as a property of an alloy, this fundamental system is inherited and contrast with this can explain. It is surmised by the sludge which deposits in a BCC phase grain boundary decreasing, and promoting BCC-ization by addition of the 4th element of the above, that it has led to the improvement of a hydrogen-desorption property.

[0018] An operation of heat treatment of this invention is considered still as follows. The lattice strain produced in the interface of a two phase as mentioned above changes the distribution state of hydrogenation distortion produced according to hydrogenation. Especially, in the alloy of BCC structure like this invention, distortion produced according to hydrogenation has big influence on hydrogen absorption and the pressure differential (hysteresis) of discharge. In the alloy which has the fine structure like this invention, it becomes possible by controlling such an early distortion by heat treatment to make the optimal small strain distribution of a hysteresis.

[0019] In this invention, heat treatment temperature becomes difficult to get at less than 1000 degrees C, and, on the other hand, in 1400-degree-C **, the effect is heat. Moreover, as heat treatment time, a treatment effect is inadequate in less than 1 minute, and it is 100. It is in the inclination for a treatment effect to be saturated, and ***** is enough less than [this]. Moreover, as cooling processing, it is preferably good at hardening processing. Moreover, solution treatment is homogenization and homonymy, when you may combine with an aging treatment and this aging treatment is not taken, this invention is explained in full detail based on an example below.

[0020]

Example]

without it changes the Ti/Cr/V ratio of a base alloy on the following conditions as an example of example 1 this invention -- the 4th element X -- 1at% -- as a property [in / the operating environment (0 degree-C ten atmospheric pressure of hydrogen restoration, 40 degrees-C one atmospheric pressure of hydrogen desorption) of FCEV (fuel cell electric vehicle) / it adds and] -- hydrogen ***** -- especially, measurement of plateau flat nature and a hysteresis factor was performed, and structural analysis and the organization were investigated further

[0021]

base alloy composition: Ti26.5Cr33.5V 40.0 sample-offering alloy composition : About 20g ingot performed by the arc dissolution in an argon they are [dissolution] Ti26.24 Cr 33.17V39.60Al.00, A=Y, and La, Zr, Hf, Nb, Ta, Mn, Co, nickel and aluminum and for which all the samples of this example used water-cooled copper Haas. All the data of this example ground the ingot [having cast] in air, and heat-treated by carrying out Ar enclosure (200 - 300Torr) to a quartz tube (after [1200 degree-Cx2hr] water quenching). As activation, they are 500 degrees C and 10-4torr vacuum length +50atm. After carrying out the four-cycle loop of the hydrogen pressurization and performing it, the hydrogen storage capacity and ***** of an alloy are performed by the PCT measurement based on the vacuum condition specified for the pressure composition constant-temperature-line measuring method (JIS H7201) by the constant volume method. Moreover, transmission-electron-microscope observation produced the thin film by ion milling from the sample of bulk.

[0022] Moreover, structural analysis of an alloy was performed using EDX (energy-dispersion type X diffraction) of a transmission electron microscope and attachment. The crystal structure model was created based on the information furthermore acquired with the transmission electron microscope, and lied belt analysis of powder X diffraction data was performed. Lied belt analysis can be asked for the weight fraction of each phase by calculation while it can carry out [precise]-izing of the crystal structure parameter using diffraction intensity unlike the usual X-ray diffraction method.

[0023] Analysis soft RIETAN94 which the National Institute for Research in Inorganic Materials spring doctor developed was used for lied belt analysis. Although the phase molar fraction and crystal structure parameter as an average are obtained with a sufficient precision, for the analysis, a fairly probable crystal structure model is required of lied belt analysis. drawing 5 - drawing 14 -- as a measurement result of this example, hydrogen storage capacity is shown in a horizontal axis, and an parallel pressure shows each for a PCT property to a vertical axis here -- drawing 5 - the aforementioned base alloy and this -- Co1at% -- the property about the added alloy is shown Similarly, drawing 6

drawing 14 show each of the PCT curve about what added 1at% of the following nickel, aluminum, Y, La, Zr, Hf, Ta, Nb, and Mn like drawing 5 . As compared with the base alloy, improvement in the hydrogen storage capacity as hydrogen *****, Prato flat nature, and a hysteresis factor was accepted from these drawings by 4th element 1at% of addition.

0024] Next, each is shown for the energy-dispersion type X diffraction result used for structural analysis about Co, nickel, and aluminum addition alloy in drawing 15 (a) - (c). The peak which was well in agreement with the peak position peculiar to BCC structure also in the chart of which alloy was accepted. furthermore, the microstructure of a base alloy -- as 100 times of drawing 16 (a). and the 500 time photograph of 16 (b) -- nickel -- 1at% -- the microstructure photograph of the added alloy is shown as 100 times of drawing 16 (c), and a 500 time photograph of 16 (d) By addition of the 4th element, a new organization does not appear at all, but the organization of a base alloy is improved further, and this photograph shows that it is in the inclination which decreases a two phase field.

0025] Example 2 this example considers change of hydrogen ***** by composition of an alloy content. the base alloy of a Ti-Cr-V system alloy -- the 4th element -- adding -- A=0.5 and 1. -- it adjusts to the following component No. **-**) so that it may become 0, 5.0, and 8.0at(s)%

- * Ti15.0Cr34.7V49.8A0.5 (this invention)
- * Ti34.7Cr15.0V49.8A0.5 (this invention)
- * Ti26.2Cr33.2V39.6A1.0 (this invention)
- * Ti47.5Cr28.5V19.0A5.0 (this invention)
- * Ti28.5Cr47.5V19.0A5.0 (this invention)
- * Ti25.0Cr35.0V32.0A8.0 (example of comparison : outside of a claim)

0026] Here, about 20g ingot performed all of A=Co, nickel, aluminum, Y, La, Zr, Hf, Ta and Mn, and the sample of this example by the arc dissolution in an argon which used water-cooled copper Haas. All the data of this example around the ingot [having cast] in air, and heat-treated by carrying out Ar enclosure (200 - 300Torr) to a quartz tube after [1200 degree-Cx2hr] water quenching). As activation, they are 500 degrees C and 10-4torr vacuum length 50atm. After carrying out the four-cycle loop of the hydrogen pressurization and performing it, the hydrogen storage capacity and ***** of an alloy are performed by the PCT measurement based on the vacuum condition specified or the pressure composition constant-temperature-line measuring method (JIS H7201) by the constant volume method. the measurement result of such hydrogen storage capacity and Prato flat nature is collectively shown in Table 1.

0027] Table 1]

第4 添加元素成分	Co	Ni	Al	Y	La	Zr	Hf	Nb	Ta	Mn
① 水素吸蔵量(H/M)	0.94	1.00	0.91	1.07	1.07	0.99	1.06		0.91	0.96
① プラトー平坦性	0.55	0.49	0.59	0.57	0.57	0.89	0.77		0.85	0.63
② 水素吸蔵量(H/M)	1.20	1.28	1.20	1.34	1.38	1.27	1.33		1.22	1.24
② プラトー平坦性	0.60	0.52	0.61	0.57	0.59	0.92	0.79		0.88	0.70
③ 水素吸蔵量(H/M)	1.10	1.16	1.08	1.24	1.25	1.18	1.25	1.10	1.13	1.14
③ プラトー平坦性	0.56	0.50	0.60	0.54	0.56	0.90	0.56	0.97	0.83	0.61
④ 水素吸蔵量(H/M)	0.99	1.03	0.96	1.14	1.16	1.07	1.16	0.98	1.02	1.00
④ プラトー平坦性	0.53	0.49	0.58	0.53	0.54	0.91	0.54	0.98	0.84	0.57
⑤ 水素吸蔵量(H/M)	0.89	0.84	0.87	1.00	0.99	0.94	0.99		0.91	0.93
⑤ プラトー平坦性	0.52	0.49	0.57	0.53	0.55	0.88	0.55		0.83	0.54
⑥ 水素吸蔵量(H/M)	0.60	0.57	0.57	0.67	0.69	0.61	0.69		0.61	0.60
⑥ プラトー平坦性	1.23	1.30	1.21	1.05	1.03	1.11	1.03		1.00	1.17

0028] In the alloy of sample No. ** of this invention - **, as an addition of the 4th element, a good value is shown in hydrogen storage capacity and plateau flat nature, and, in hydrogen storage capacity and plateau flat nature, the sample of this invention shows that it is a low value about sample No. ** with this invention out of range by the 0.5 - 0.0at% thing from the result of Table 1. About the above-mentioned alloy, the effect of heat treatment over hydrogen ***** is shown in drawing 17 (a) and 17 (b). the aforementioned **Ti47.5Cr28.5V19.0nickel5.0 **** -- as shown in drawing 17 (a), although the organization is the two phase of BCC+C14 and hydrogen ***** is quite a low value, before heat treatment. the hydrogen ***** improves by quenching after 1200 degree-Cx2hr This is

considered to be based on the BCC hypothesis by heat treatment of this invention. Moreover, as shown in drawing 1 (c), it is $Ti_{26.2}Cr_{33.2}V_{39.6}Ni_{11.0}$. The effect then shown in the hydrogen ***** of heat treatment is small compared with the aforementioned ** alloy. In this ** alloy, this is before heat treatment, and since it is already BCC single phase, it is considered that heat treatment contributed to the homogeneous effect.

[0029]

[Effect of the Invention] Since according to the hydrogen storing metal alloy of this invention plateau flat nature is further improved with hydrogen ***** which was excellent with addition of the 4th element and the hysteresis is reduced, when actually using it. while being hard to receive the restrictions by the operating environment and showing the stable equilibrium pressure, the amount of effective [used] is further expandable.

[Translation done.]

NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] the Ti-Cr-V system alloy and this concerning this invention -- the 4th element -- 1at% -- it is drawing in which showing hydrogen ***** at the time of adding, and showing (a) Co addition, (b) nickel addition, and (c) aluminum addition

[Drawing 2] the Ti-Cr-V system alloy and this concerning this invention -- Co 1at% -- it is explanatory drawing of the plateau flat nature of the added alloy

[Drawing 3] It is drawing showing the relation between the plateau flat nature at the time of carrying out various element addition, and a hysteresis factor in the Ti-Cr-V system alloy and this concerning this invention.

[Drawing 4] It is drawing showing the state diagram of the Ti-Cr-V ternary alloy concerning this invention.

[Drawing 5] the Ti-Cr-V system alloy and this concerning this invention -- as the 4th element -- Co -- 1at% -- it is drawing showing hydrogen ***** at the time of adding

[Drawing 6] the Ti-Cr-V system alloy and this concerning this invention -- as the 4th element -- nickel -- 1at% -- it is drawing showing hydrogen ***** at the time of adding

[Drawing 7] the Ti-Cr-V system alloy and this concerning this invention -- as the 4th element -- aluminum -- 1at% -- it is drawing showing hydrogen ***** at the time of adding

[Drawing 8] the Ti-Cr-V system alloy and this concerning this invention -- as the 4th element -- Y -- 1at% -- it is drawing showing hydrogen ***** at the time of adding

[Drawing 9] the Ti-Cr-V system alloy and this concerning this invention -- as the 4th element -- La -- 1at% -- it is drawing showing hydrogen ***** at the time of adding

[Drawing 10] the Ti-Cr-V system alloy and this concerning this invention -- as the 4th element -- Zr -- 1at% -- it is drawing showing hydrogen ***** at the time of adding

[Drawing 11] the Ti-Cr-V system alloy and this concerning this invention -- as the 4th element -- Hf -- 1at% -- it is drawing showing hydrogen ***** at the time of adding

[Drawing 12] the Ti-Cr-V system alloy and this concerning this invention -- as the 4th element -- Ta -- 1at% -- it is drawing showing hydrogen ***** at the time of adding

[Drawing 13] the Ti-Cr-V system alloy and this concerning this invention -- as the 4th element -- Mn -- 1at% -- it is drawing showing hydrogen ***** at the time of adding

[Drawing 14] the Ti-Cr-V system alloy and this concerning this invention -- as the 4th element -- Nb -- 1at% -- it is drawing showing hydrogen ***** at the time of adding

[Drawing 15] the Ti-Cr-V system alloy concerning this invention -- the 4th element -- 1at% -- it is drawing in which showing the EDX chart at the time of adding, and showing (a) Co addition, (b) nickel addition, and (c) aluminum addition

[Drawing 16] the Ti-Cr-V system alloy and this concerning this invention -- as the 4th element -- nickel -- 1at% -- the metal texture photograph at the time of adding -- it is -- 100 times of (a) base alloy, 500 times of (b) base alloy, and (c) nickel -- 1at% -- 100 times and (d) nickel which were added -- 1at% -- it is the added 500 time photograph

[Drawing 17] hydrogen ***** in the heat treatment order which shows the effect of heat treatment concerning this invention -- an example, (a) Ti47.5Cr28.5V19.0nickel5.0, and (b) Ti26.2Cr33.2V39.6nickel1.0 It is shown drawing.

[Translation done.]

(51) Int.Cl.*	識別記号	F I
C 2 2 C 30/00		C 2 2 C 30/00
1/00		1/00
14/00		14/00
27/02	1 0 1	27/02
27/06		27/06
		N
		A
		1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-283157

(22) 出願日 平成9年(1997)10月1日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 栗本 泰英

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 射場 英紀

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

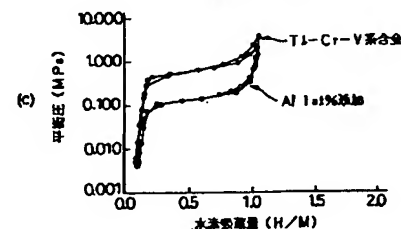
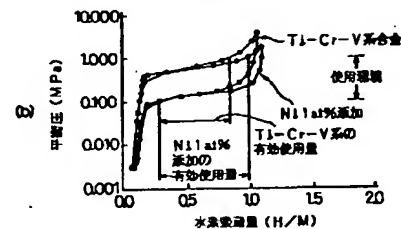
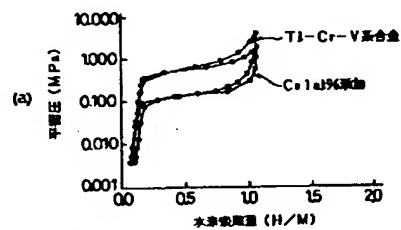
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 プラトー平坦性に優れた水素吸蔵合金

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、プラトー平坦性に優れた水素吸蔵合金に関し、特にTi-Cr-V系に第4元素を添加したもので、その金属組織をBCC単相、もしくは熱処理によりBCC単相化することにより、プラトー平坦性を改善し使用環境を広くして、かつ吸蔵・放出特性に優れた水素吸蔵合金を提供する。

【解決手段】 原子数比a, b, c, およびdとして、一般式 $Ti_aCr_bV_cA_d$ で表され、但し、 $a+b+c+d=100$ 、AはIIIb族、Mn, Co, Ni, Zr, Nb, Hf, Ta, Alの一種または二種以上であり、かつ $14 \leq a \leq 60$ 、 $14 \leq b \leq 60$ 、 $9 \leq c \leq 60$ および $0 < d < 8$ であり、また $9 \leq c \leq 25$ の組成領域で、BCC (体心立方) + C14 (ラーベス相) である合金において、 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ で加熱し急冷して、BCC相に単相化することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子数比a, b, c, およびdとして、一般式 $Ti_a Cr_b V_c A_d$ で表され、但し、 $a+b+c+d=100$ 、AはIIb族、Mn, Co, Ni, Zr, Nb, Hf, Ta, Alの一種または二種以上であり、かつ $14 \leq a \leq 60$ 、 $14 \leq b \leq 60$ 、 $9 \leq c \leq 60$ および $0 < d < 8$ であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項2】 原子数比a, b, c, およびdとして、一般式 $Ti_a Cr_b V_c A_d$ で表され、但し、 $a+b+c+d=100$ 、AはIIb族、Mn, Co, Ni, Zr, Nb, Hf, Ta, Alの一種または二種以上であり、かつ $14 \leq a \leq 60$ 、 $14 \leq b \leq 60$ 、 $9 \leq c \leq 25$ および $0 < d < 8$ の組成領域で、結晶構造がBCC（体心立方）+C14（ラーベス相）である合金において、 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ で加熱し急冷して、BCC相に単相化する熱処理を施すことを特徴とする水素吸蔵合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラトー平坦性に優れた水素吸蔵合金に関し、特にTi-Cr-V系に第4元素を添加したもので、その金属組織をBCC単相、もしくは熱処理によりBCC単相化することにより、プラトー平坦性を改善し使用環境の制約を無くし、かつ吸蔵・放出特性に優れた水素吸蔵合金に関する。

【0002】

【従来の技術】地球環境問題の観点から、化石燃料に替わる新しいエネルギーとして、太陽熱、原子力、水力、風力、地熱、廃熱の再利用などが、提案されている。しかし、いずれの場合も、そのエネルギーをどのように貯蔵し、輸送するかが共通の問題となっている。太陽熱や水力を使って水を電気分解し、これによって得られた水素をエネルギー媒体として用いるシステムは、原料が水であり、エネルギーを消費してできる生成物がまた水であるという点で、究極のクリーンエネルギーといえる。

【0003】この水素の貯蔵・輸送手段として、水素吸蔵合金は、合金自身の体積の約1000倍以上の水素ガスを吸蔵し貯蔵することが可能であり、その体積密度は、液体あるいは固体水素とほぼ同等かあるいはそれ以上である。この水素吸蔵材料として、V, Nb, TaやTi-V合金などの体心立方構造（以下BCC構造と呼称する）の金属は、すでに実用化されているLaNi₅などのAB₅型合金やTiMn₂などのAB₂型合金に比べ、大量の水素を吸蔵することは古くから知られていた。これは、BCC構造では、その結晶格子中の水素吸蔵サイトが多く、計算による水素吸蔵量が $H/M=2.0$ （原子量50程度のTiやVなど合金では約4.0wt%）と極めて大きいためである。

【0004】純バナジウム合金においては、結晶構造が

ら計算された値とほぼ同じ約4.0wt%を吸蔵し、その約半分を常温常圧下で放出する。同じ周期表の5A族の元素のNbやTaにおいても同様に大きな水素吸蔵量と良好な水素放出特性を示すことが知られている。V, Nb, Taなどの純金属では、非常にコストが高いため、水素タンクやNi-MH電池などある程度の合金量を必要とする工業的な応用においては現実的でない。そこで、Ti-VなどのBCC構造を有する成分範囲の合金において、その特性が調べられてきた。しかし、これらのBCC合金では、V, Nb, Taにおいても問題とされている反応速度が遅く、活性化が困難という点に加えて、実用的な温度・圧力では吸蔵するのみで放出量は少ない等の新しい問題点も生じている。この結果としてBCC相を主たる構成相とする合金は、いまだ実用には至っていない。

【0005】一方、従来のTi-Cr-V系合金では、高容量の水素吸蔵特性を有するが、プラトー領域が平坦ではなく、ヒステリシスが大きい、使用環境によっては材料特性が活かしきれていない。この分野の公知技術として、特開昭61-25013号公報に、Ti, Cr, VにCo, Cu, Nb, 希土類元素、Zrの一種または二種を添加したヒステリシスが小さい合金が開示されている。しかし、プラトー領域が平坦でない場合は、水素吸蔵合金の特性が十分に活かしきれず、水素の有効使用量が小さいという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、Ti, Cr, Vの添加比率は変えずに、Ti-Cr-V系合金に第4元素を添加することを検討し、プラトーを平坦化できる水素吸蔵合金を提供することにある。本発明の他の目的は、前記4元合金の組織をBCC単相化できる組成を検討し、C14とBCCの2相混合領域のものに対しては、熱処理によってBCC単相化として、前記プラトーが平坦である水素吸蔵合金を提供することにある。

【0007】本発明の別の目的は、前記4元合金における水素吸蔵・放出特性、プラトー平坦性およびヒステリシスの改善についての具体的なデータから、使用環境の限定をしないで、材料特性を最大限に発揮できる水素吸蔵合金を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、原子数比a, b, c, およびdとして、一般式 $Ti_a Cr_b V_c A_d$ で表され、但し、 $a+b+c+d=100$ 、AはIIb族、Mn, Co, Ni, Zr, Nb, Hf, Ta, Alの一種または二種以上であり、かつ $14 \leq a \leq 60$ 、 $14 \leq b \leq 60$ 、 $9 \leq c \leq 60$ および $0 < d < 8$ であることを特徴とする水素吸蔵合金によって達成される。

【0009】また、上記の目的は、原子数比a, b, c, およびdとして、一般式 $Ti_a Cr_b V_c A_d$ で表

され、但し、 $a+b+c+d=100$ 、AはIIIB族、Mn, Co, Ni, Zr, Nb, Hf, Ta, Alの一種または二種以上であり、かつ $14 \leq a \leq 60$ 、 $14 \leq b \leq 60$ 、 $9 \leq c \leq 25$ および $0 < d < 8$ の組成領域で、結晶構造がBCC（体心立方）+C14（ラーベス相）である合金において、 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ で加熱し急冷して、BCC相に単相化する熱処理を施すことを特徴とする水素吸蔵合金によっても達成される。

【0010】

【発明の実施の形態】発明者等は、これまでの多数の実験から、BCC金属であるTi-Cr-V系が構造的に持つ大きな水素吸蔵量という特性を保持しながら、すなわち、BCC構造とすることによって優れた水素吸蔵合金としての特性を持ち、かつプラトー平坦性を改善するためには、第4元素を所定の量添加することが有効であるとの知見を得、これに基づいて本発明を達成したものである。

【0011】本発明の組成では、後述のようにBCC相またはBCC相+C14相になる。BCC相+C14相の場合は熱処理によりBCC化させているので、すなわち $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ で加熱し（2時間以上が望ましい）急冷して、BCC相に単相化する熱処理を施すことによってBCC相化している。その結果、水素吸蔵量が大いとともに、第4元素の添加によりプラトー平坦性が向上し、特にこのプラトー平坦性向上により合金としての有効使用量が高い合金が得られる。元々BCC単相の成分範囲でも、熱処理することは均質化に効果があるのでプラトー平坦性向上のみの熱処理ではなく、これらの向上効果は同時に発現されるものである。

【0012】従来のBCC型、Ti-Cr-V合金ではプラトーに傾きが存在するため、合金の使用環境（温度、圧力）が限定される場合には、材料の持つ特性には到達することなく低い特性値とならざるを得ない。このことから、合金が持つ吸蔵可能な水素量まで吸蔵させることができないことおよび一度吸蔵した水素を完全に放出させることができなくなる。

【0013】次に、本発明の技術的特徴と限定理由について説明する。第1発明は、第4元素としてAを、IIIB族およびMn, Co, Ni, Zr, Nb, Hf, Ta, Alの一種または二種以上としたのは、例えば図1のようにプラトー平坦性にはこれらの成分が大きく影響するためである。IIIB族の中では、Y、ランタノイド元素が好ましく、特にY、Laが好ましいが、Ce等でもよい。図1(a)はTi-Cr-V系にCoを、図1

(b)はTi-Cr-V系にNiを、図1(c)はTi-Cr-V系にAlを各1at%を添加した場合のPCT（水素吸放出特性）曲線を示している。本発明のプラトー平坦性とは図2に示すように、ベース合金の吸蔵ラインのプラトー傾き（L2）は 13.5° であるのに対して、Co添加合金ではそれが（L1） 7.5° に減少して

いる。この場合の比の値（L1/L2） $7.5/13.5=0.556$ をプラトー平坦性の相対値として表わす。一方、ヒステリシスファクター（Hf）は、 $Hf = (\text{吸蔵中間値での吸蔵圧力 } P_a) / (\text{放出中間値での放出圧力 } P_d)$ で表すことで評価する。

【0014】例えば、図1(b)のようにプラトー平坦性が改善されるため、水素の有効使用量が増加する。また、ヒステリシスを小さくでき、使用環境による制約が少なく十分にその能力が発揮されることから、実際に使用する場合の水素吸蔵・放出の繰返し量が増大する。図3は後述の実施例で示される第4元素の添加効果（1at%）について纏めたものである。この図では、従来のTi-Cr-V系合金を標準として、横軸をプラトー平坦性および縦軸をヒステリシスファクターとしてプロットしたものである。この図から、第4元素としてのNi, Co, Mnでは、特に効果が大きいことがわかる。

【0015】添加量としては、原子数比a, b, c, およびdとして、一般式 $Ti_aCr_bV_cAd$ で表され、但し $a+b+c+d=100$ で、 $14 \leq a \leq 60$ 、 $14 \leq b \leq 60$ 、 $9 \leq c \leq 25$ および $0 < d < 8$ に規定したのは、もしcが $c \geq 60$ であればTi/Cr比の調整のみではプラトー圧制御が困難となり、また、aが60超の場合には、プラトー圧が著しく低下することになり、bが60超の場合には、プラトー圧が著しく高くなる。さらにa, bがそれぞれ14未満の場合には、熱処理によるBCC化が困難となる。一方、dについては、もしもdが $d > 8$ の時は、元の3元系合金よりも、プラトー平坦性が劣化することになる。また、dが8より減少する時には、平坦性の改善効果もそれに比例して小さくなる。

【0016】図4はTi-Cr-V系の3元状態図であって、本発明の基本的特徴を示すBCCおよびBCC+C14相の境界組成を示すもので、Ti-Cr系側にC14が存在し、この周囲に2相領域が存在する。原子数比で $9 \leq c \leq 25$ の組成範囲では、BCC+C14の2相共存となり、その後の熱処理によってBCC単相化することが必要となる。また、 $c < 9$ の範囲では、熱処理してもBCCの単相化が困難となるため除外している。

【0017】次に、本発明水素吸蔵合金の水素吸放出特性について説明する。先ず、前記のごとく本発明の基本合金系は、Ti-Cr-V系であって、これに第4元素を添加したものである。そのため、合金の特性としては、この基本系を継承しておりこれとの対比で説明できる。前記第4元素の添加によってBCC相粒界に析出する析出物が減少し、BCC化を助長することにより、水素放出特性の改善につながっていると推測される。

【0018】本発明の熱処理の作用については、さらに次のように考える。前述のように二相の界面で生じている格子歪が、水素化により生ずる水素化歪の分布状態を変化させる。特に、本発明のようなBCC構造の合金に

においては、水素化によって生ずる歪が水素吸蔵および放出の圧力差（ヒステリシス）に大きな影響を及ぼす。本発明のように微細構造をもつ合金においては、このような初期の歪を熱処理により制御することによって、ヒステリシスの小さい最適な歪分布を作り出すことが可能となる。

【0019】本発明においては、熱処理温度が1000℃未満ではその効果が得難くなり、一方、1400℃超の場合は熱処理効果が飽和する傾向にあるため、1000～1400℃に限定する。また、熱処理時間として、1分未満では処理効果が不十分であり、100時間超では処理効果が飽和する傾向にありこれ以下で十分である。また好ましくは冷却処理としては焼入れ処理でよい。また、時効処理と組み合わせてもよく、この時効処理が採られない場合には、溶体化処理は均質化処理と同義である。以下に本発明について実施例に基づいて詳述する。

【0020】

【実施例】

実施例1

本発明の実施例として、下記条件で、ベース合金のTi/Cr/V比を変えずに第4元素Xを1at%添加して、FCEV（燃料電池電気自動車）の使用環境（水素充填0℃10気圧、水素放出40℃1気圧）における特性として水素吸放出特性、特にプラトー平坦性、ヒステリシスファクターの測定を行い、さらに構造解析、組織を調査した。

【0021】

ベース合金組成：Ti_{26.5}Cr_{33.5}V_{40.0}

供試合金組成：Ti_{26.24}Cr_{33.17}V

{39.60}Al{0.00}、A=Y, La, Zr, Hf, Nb, Ta, Mn, Co, Ni, Al

なお、本実施例の試料は、全て水冷銅ハースを用いたアルゴン中アーク溶解で約20gのインゴットで行った。本実施例のデータはすべて鋳造したままのインゴットを空気中で粉砕し、石英管にAr封入（200～300Torr）して熱処理（1200℃×2hr後水中急冷）を施した。活性化処理として、500℃、10⁻⁴torr真空引き+5.0atm水素加圧を4サイクル繰返し行った後、合金の水素吸蔵量と吸放出特性は、容積法による圧力組成等温線測定法（JIS H7201）に規定されている真空原点法で行ったものである。また透過電子顕微鏡観察はバルクの試料からイオンミリングで薄膜を作製した。

【0022】また、合金の構造解析は、透過電子顕微鏡と付属のEDX（エネルギー分散型X線回折）を用いて行った。さらに透過電子顕微鏡で得られた情報をもとに結晶構造モデルを作成し、粉末X線回折データのリートベルト解析を行った。リートベルト解析は通常のX線回折法とは異なり、回折強度を用いて結晶構造パラメータを精密化できるとともに、各相の重量分率を計算により

求めることが可能である。

【0023】リートベルト解析には、無機材質研究所博士の開発した解析ソフトRIETAN94を用いた。リートベルト解析では、平均としての相分率や結晶構造パラメータが精度よく得られるが、その解析のためには相当に確からしい結晶構造モデルが必要である。図5～図14に本実施例の測定結果として、PCT特性を横軸に水素吸蔵量、縦軸に平行圧力でそれぞれを示す。ここで図5は前記ベース合金とこれにCo1at%添加した合金についての特性を示す。同様に、図6～図14は図5と同様に、以下Ni, Al, Y, La, Zr, Hf, Ta, MnおよびNbの1at%を添加したものについてのPCT曲線のそれぞれを示す。これらの図から第4元素1at%の添加によって、ベース合金に比較して水素吸放出特性としての水素吸蔵量、プラトー平坦性およびヒステリシスファクターの向上が認められた。

【0024】次に、Co, NiおよびAl添加合金についての、構造解析に使用したエネルギー分散型X線回折結果を図15(a)～(c)にそれぞれを示す。いずれの合金のチャートにおいてもBCC構造特有のピーク位置とよく一致したピークが認められた。さらに、ベース合金のミクロ組織を図16(a)の100倍および16(b)の500倍写真として、Niを1at%添加した合金のミクロ組織写真を図16(c)の100倍および16(d)の500倍写真として示す。この写真より第4元素の添加によって、全く新しい組織が出現するのではなく、ベース合金の組織をさらに改善し二相領域を減少する傾向にあることがわかる。

【0025】実施例2

本実施例は合金成分の組成による水素吸放出特性の変化について検討したものである。Ti-Cr-V系合金のベース合金に、第4元素を添加してA=0.5, 1.0, 5.0および8.0at%となるように下記の成分（No. ①～⑥）に調整したものである。

①Ti_{15.0}Cr_{34.7}V_{49.8}A_{0.5}（本発明）

②Ti_{34.7}Cr_{15.0}V_{49.8}A_{0.5}（本発明）

③Ti_{26.2}Cr_{33.2}V_{39.6}Al_{1.0}（本発明）

④Ti_{47.5}Cr_{28.5}V_{19.0}A_{5.0}（本発明）

⑤Ti_{28.5}Cr_{47.5}V_{19.0}A_{5.0}（本発明）

⑥Ti_{25.0}Cr_{35.0}V_{32.0}A_{8.0}（比較例：請求の範囲外）

【0026】ここで、A=Co, Ni, Al, Y, La, Zr, Hf, Ta, Mn

また、本実施例の試料は、全て水冷銅ハースを用いたアルゴン中アーク溶解で約20gのインゴットで行った。本実施例のデータはすべて鋳造したままのインゴットを空気中で粉砕し、石英管にAr封入（200～300Torr）して熱処理（1200℃×2hr後水中急冷）を施した。活性化処理として、500℃、10⁻⁴torr真空引き+5.0atm水素加圧を4サイクル繰返し行った

後、合金の水素吸蔵量と吸放出特性は、容積法による圧力組成等温線測定法(JIS H7201)に規定されている真空原点法で行ったものである。これらの水素吸蔵量およびプラト平坦性の測定結果を表1にまとめて示*

*す。
【0027】
【表1】

第4 添加元素成分		Co	Ni	Al	Y	La	Zr	Hf	Nb	Ta	Mn
①	水素吸蔵量(H/W)	0.94	1.00	0.91	1.07	1.07	0.99	1.06		0.91	0.96
	プラトー平坦性	0.55	0.49	0.59	0.57	0.57	0.89	0.77		0.85	0.63
②	水素吸蔵量(H/W)	1.20	1.28	1.20	1.34	1.38	1.27	1.33		1.22	1.24
	プラトー平坦性	0.60	0.52	0.61	0.57	0.59	0.92	0.79		0.88	0.70
③	水素吸蔵量(H/W)	1.10	1.16	1.08	1.24	1.25	1.18	1.25	1.10	1.13	1.14
	プラトー平坦性	0.56	0.50	0.60	0.54	0.56	0.90	0.56	0.97	0.83	0.61
④	水素吸蔵量(H/W)	0.99	1.03	0.96	1.14	1.16	1.07	1.16	0.98	1.02	1.00
	プラトー平坦性	0.53	0.49	0.58	0.53	0.54	0.91	0.54	0.98	0.84	0.57
⑤	水素吸蔵量(H/W)	0.89	0.84	0.87	1.00	0.99	0.94	0.99		0.91	0.93
	プラトー平坦性	0.52	0.49	0.57	0.53	0.55	0.88	0.55		0.83	0.54
⑥	水素吸蔵量(H/W)	0.60	0.57	0.57	0.67	0.69	0.61	0.69		0.61	0.60
	プラトー平坦性	1.23	1.30	1.21	1.05	1.03	1.11	1.03		1.00	1.17

【0028】表1の結果から、本発明の試料No. ①～⑤の合金においては、即ち第4元素の添加量として0.5～5.0at%のものでは、水素吸蔵量およびプラトー平坦性において良好な値を示し、本発明の範囲外である試料No. ⑥については水素吸蔵量およびプラトー平坦性ともに本発明例よりも低い値であることがわかる。図17(a)および17(b)に上記の合金について、水素吸放出特性に対する熱処理の効果を示す。前記④Ti_{47.5}Cr_{28.5}V_{19.0}Ni_{5.0}では、図17(a)に示すように、熱処理前では、その組織はBCC+C14の二相であり、水素吸放出特性はかなり低い値であるが、1200℃×2hr後急冷することによって、その水素吸放出特性は改善される。これは本発明の熱処理によるBCC単相化によると考えられる。また、図17(b)に示されるように、③Ti_{26.2}Cr_{33.2}V_{39.6}Ni_{1.0}では、熱処理の水素吸放出特性に示す効果は前記④合金に比べて小さい。このことは本③合金においては、熱処理前で既にBCC単相であるため、熱処理は均一性の効果に寄与したものと考えられる。

【0029】

【発明の効果】本発明の水素吸蔵合金によれば、第4元素の添加によって優れた水素吸放出特性とさらにプラトー平坦性が改善され、かつヒステリシスが縮小されているので実際に使用する場合に、使用環境による制約を受け難く、安定した平衡圧を示すとともにさらにその有効使用量が拡大できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素を1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。 ※50

※し、(a)Co添加、(b)Ni添加、(c)Al添加を示す図である。

【図2】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれにCo1at%添加した合金のプラトー平坦性の説明図である。

【図3】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに各種元素添加した場合のプラトー平坦性およびヒステリシスファクターの関係を示す図である。

【図4】本発明に係るTi-Cr-V三元系合金の状態図を示す図である。

【図5】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてCoを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図6】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてNiを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図7】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてAlを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図8】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてYを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図9】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてLaを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図10】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてZrを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図11】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに

第4元素としてHfを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

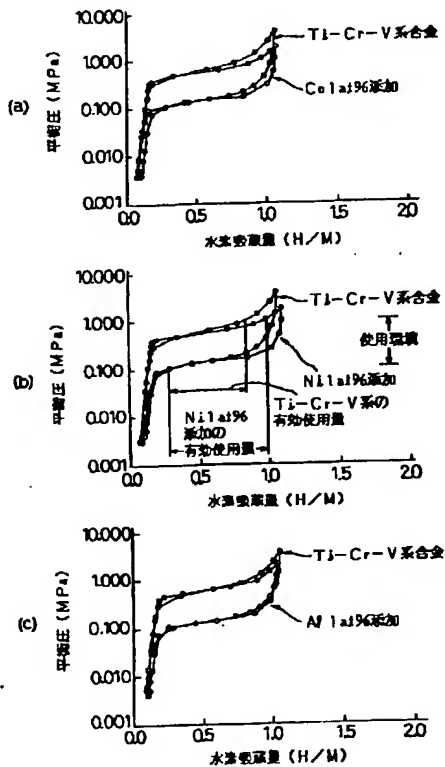
【図12】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてTaを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図13】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてMnを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図14】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてNbを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図15】本発明に係るTi-Cr-V系合金に第4元素を1at%添加した場合のEDXチャートを示し、

【図1】

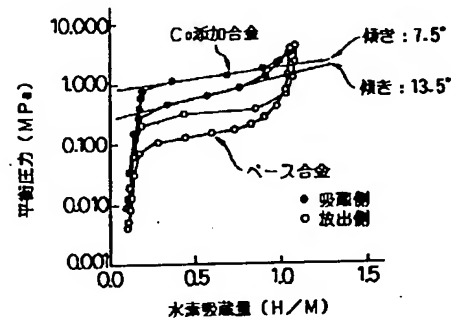


(a) Co添加, (b) Ni添加, (c) Al添加を示す図である。

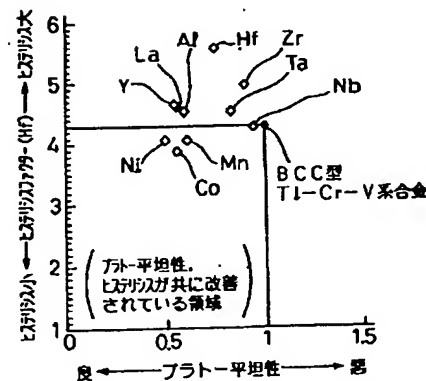
【図16】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてNiを1at%添加した場合の金属組織写真であり、(a) ベース合金の100倍、(b) ベース合金の500倍、(c) Niを1at%添加した100倍、(d) Niを1at%添加した500倍写真である。

【図17】本発明に係る熱処理の効果を示す熱処理前後の水素吸放出特性を示し、(a) $Ti_{47.5}Cr_{28.5}V_{19.0}Ni_{5.0}$, (b) $Ti_{26.2}Cr_{33.2}V_{39.6}Ni_{1.0}$ を示す図である。

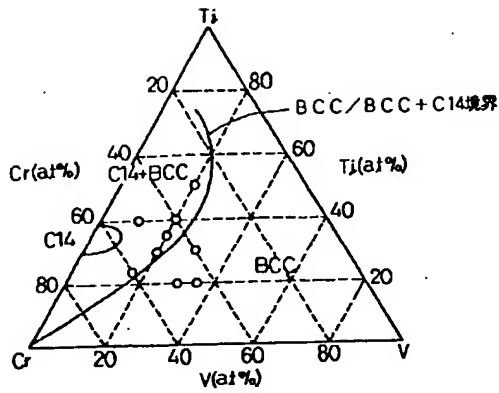
【図2】



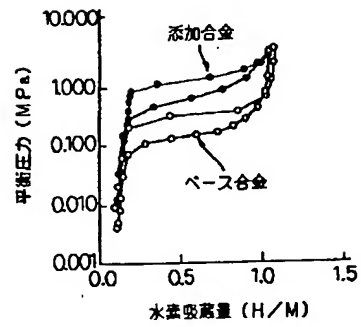
【図3】



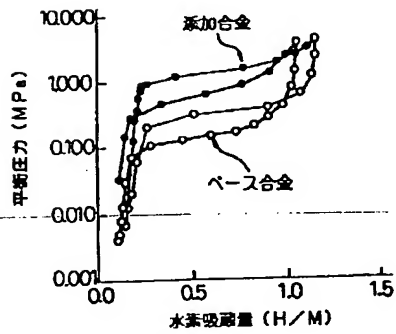
【図4】



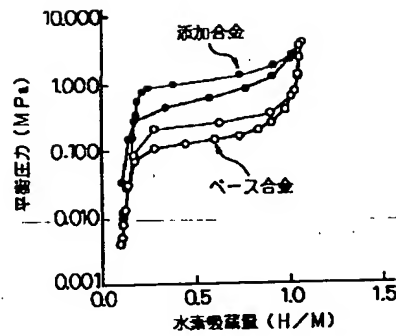
【図5】



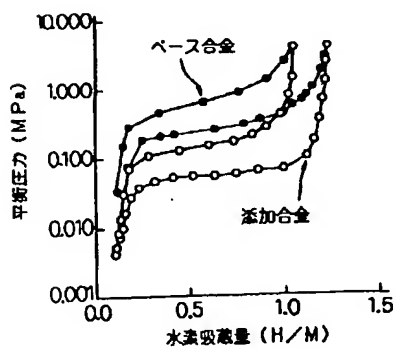
【図6】



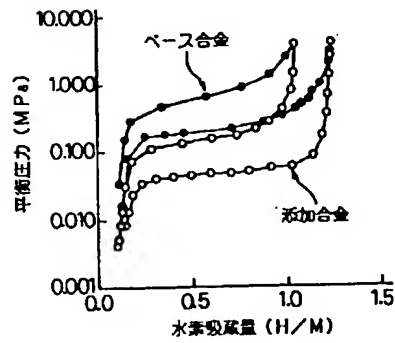
【図7】



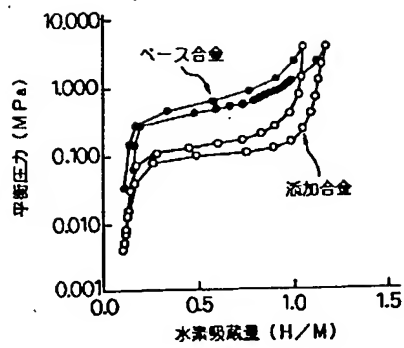
【図8】



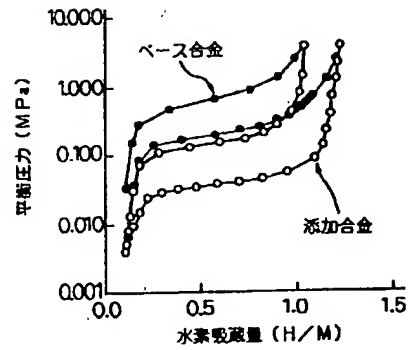
【図9】



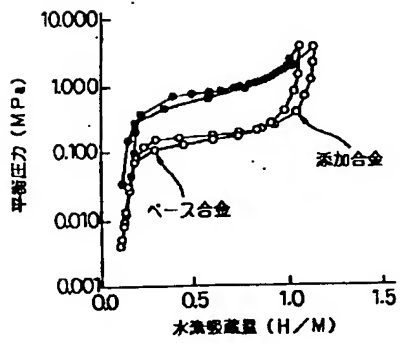
【図10】



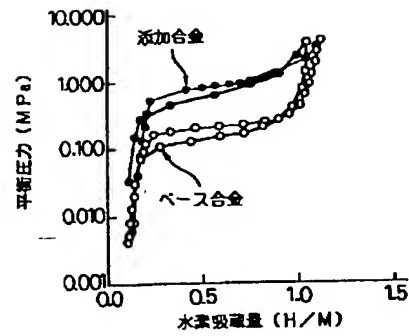
【図11】



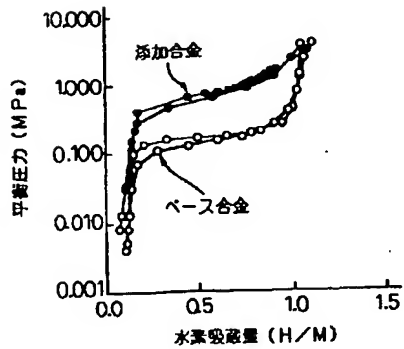
【図12】



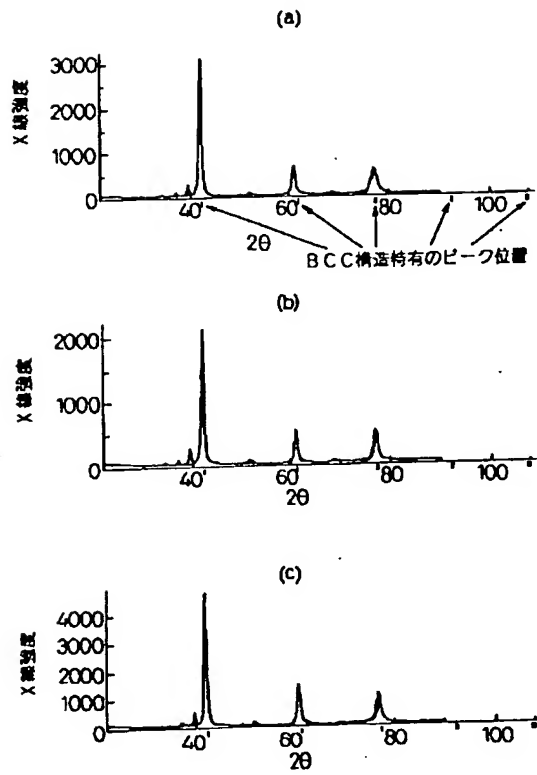
【図13】



【図14】



【図15】



【図17】

